



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05168965 A**(43) Date of publication of application: **02.07.93**

(51) Int. Cl. **B02C 17/16**  
**B02C 17/00**  
**B02C 17/18**  
**B02C 17/20**  
**B41M 5/26**

(21) Application number: **03343695**(22) Date of filing: **25.12.91**(71) Applicant: **KANZAKI PAPER MFG CO LTD**

(72) Inventor: **MURATA KAZUHITO**  
**ANDO MASATOSHI**  
**MOCHIZUKI HIROMINE**

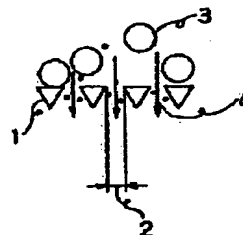
(54) **PREPARATION OF FINE PARTICLES OF  
 MATERIAL FOR THERMAL RECORDING**

## (57) Abstract:

**PURPOSE:** To combine various processes of separating media from a material moisture dispersion liquid efficiently and crush the material in a wet state using fine media so that the material is crushed further to finer particles.

**CONSTITUTION:** The micro space bite of a media separator are limited to 0.025 to 0.150mm, and the average diameter of the medium is limited to 0.05 to 0.30mm, when a material moisture dispersion liquid 4 is stirred with a crushing medium 3 and crushed to be separated using a medium separator. Consequently, it is possible to crush the material for thermal recording to further finer particles. A thermal recording sheet using the finely crushed material demonstrates high stain density, if the energy of a thermal printer is low, so that high sensitivity requirement can be satisfied.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&amp;Japio



BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-168965

(43)公開日 平成5年(1993)7月2日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 2 C 17/16	B	9042-4D		
17/00	D	9042-4D		
17/18	E	9042-4D		
		6956-2H	B 4 1 M 5/ 18	Z
		6956-2H		1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数3(全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-343695

(22)出願日 平成3年(1991)12月25日

(71)出願人 000192682

神崎製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目9番8号

(72)発明者 村田 一仁

兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 神崎  
製紙株式会社神崎工場内

(72)発明者 安藤 雅敏

兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 神崎  
製紙株式会社神崎工場内

(72)発明者 望月 寛峰

兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 神崎  
製紙株式会社神崎工場内

(74)代理人 弁理士 蓮見 勝

(54)【発明の名称】 感熱記録用材料の微細化方法

(57)【要約】

【目的】メディアを材料水分散液から効率良く分離する方法を組み合わせ、細かいメディアを使用して湿式粉碎を行い、材料をより一層微粒化する。

【構成】材料水分散液を粉碎メディアと共に攪拌して粉碎しメディアセパレーターで分離する際に、メディアセパレーターの微小間隙が0.025~0.150mm未満とし、メディアの平均直径が0.05~0.30mm未満とする。

【効果】感熱記録用材料をさらに一層微細化することが可能となり、微細化した材料を用いた感熱記録紙は、感熱プリンターの小さなエネルギーでも発色濃度が高く高感度の要請に応えることができる。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】電子供与性染料発色剤と電子受容性顔色剤との熱による発色反応を利用した感熱記録に用いる感熱記録用材料の水分散液を粉砕メディアと共に攪拌して粉砕しメディアセパレーターで分離する微細化方法において、メディアセパレーターの微小間隙が0.025～0.150mm未満であり、粉砕メディアの平均直径が0.05～0.30mm未満であることを特徴とする感熱記録用材料の微細化方法。

【請求項2】感熱記録用材料の微細化後の平均粒径が0.1～0.35 $\mu$ m未満となるように処理する請求項1記載の感熱記録用材料の微細化方法。

【請求項3】メディアセパレーターがウエッジワイヤースクリーン及び／又はエッチング処理スクリーンである請求項1記載の感熱記録用材料の微細化方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【産業上の利用分野】本発明は、感熱記録用材料を微細化する方法に関し、特に超微細化するための湿式粉砕による微細化方法に関する。

**【0002】**

【従来の技術】エレクトロニクスのめざましい技術革新による情報化社会の記録分野で、感熱記録は、記録の即時性・取扱の簡便性・利用面の多様化・機器保守の容易性や用紙を含めた記録体の経済性等が優れているため、現在では主流の記録方式となっている。なかでも、染料系感熱記録方式は、ファクシミリ・プリンター・プロッター・画像記録・バーコードラベル等に広範囲の用途に拡大使用されている。

【0003】染料系感熱記録は、電子供与性染料発色剤と電子受容性顔色剤との発色反応を利用したもので、染料発色剤および顔色剤は常温では固体であるが加熱により熔融して両者が接触したところで発色する。

【0004】この染料系感熱記録の記録層を構成する原材料としては、染料発色剤・顔色剤・バインダーと共に殆ど基本的に増感剤・安定剤が使用されている。そしてさらにその他、填料顔料・ワックス類・滑剤・分散剤・消泡剤等の助剤が添加されている。

【0005】感熱記録に用いる実際の感熱記録体は、感熱記録用材料を水分散塗料の感熱用塗料に調製して、紙やフィルム等の支持体に塗布乾燥して得られる。そして必要に応じて表面平滑化や、さらに表面に保護層を設けたりする処理が加えられている。

【0006】感熱塗料は、目的とする製品の品質に合わせて原材料を適宜選択し、配合比に従って混合するが、染料発色剤・顔色剤・増感剤・安定剤等は固体状であり、これらを微粒子に粉砕分散しておくことが必要である。

【0007】粉砕分散は、上記の材料をそれぞれ個別に、あるいは増感剤・安定剤等は染料発色剤または顔色

剤に混合し、水溶性バインダーの一部や専用の分散剤を用いて水分散液にして、サンドグラインダー等の摩砕機で湿式粉砕分散を行う。染料発色剤と顔色剤を混合して粉砕することは原則として出来ないが、増感剤・安定剤等は混合して粉砕分散する方が良い結果となる場合がある。

【0008】その後、これらの粉砕分散液を配合比に従って混合し、さらに必要な材料と助剤を添加して感熱塗料が調製される。

【0009】感熱記録の高感度化の一つの方法として、湿式粉砕により材料を微細化することは、種々提案されている。

【0010】特開昭58-69089には、横型サンドミルが秀れ、0.2～5mmのメディアと発色剤及び顔色剤の分散平均粒径0.5～3 $\mu$ mの記載がある。しかし実施例にはメディアの記載がなく粉砕後の平均粒径は1.2～2.8 $\mu$ mであり実質0.5 $\mu$ mのような超微細粒子は得られていない。

【0011】特開平3-169355には、複数台のサンドミルを用い、後段程メディアの直径を細かくする方法が記載されている。説明では染料や顔色剤を0.3 $\mu$ m程度にまで超微細化する要請があり、0.3～0.5mmのメディアを用いて、工業的規模で0.4 $\mu$ m程度まで粉砕可能としており、実施例1で平均粒径0.35 $\mu$ mが示されている。そして、メディアの直径が0.3mmの場合は分離機構の目開きをメディア直径の3/5～2/5として水分散液の通過を順調にしている。

【0012】特開平3-239586には、多段分散で平均粒径0.7 $\mu$ m以下にするが、直径1.0mm以上のメディアで2 $\mu$ m以上の粗粒子を微細化し、直径0.9mm以下のメディアで平均粒径0.7 $\mu$ m以下に分散する。得られる平均粒子径は0.1～0.7 $\mu$ mの範囲が好ましいと記載されている。しかし実施例比較例には0.50～0.65 $\mu$ mが示されているに過ぎない。

【0013】近年、感熱記録装置の高速化・小型化・省エネルギー化・高級化等が急速に展開し、より一層の高感度の要請が顕著になっている。そのため、感熱記録用材料の超微細化についても平均粒径を0.1～0.35 $\mu$ m未満の範囲にする技術を実確なものにする研究が続けられているが、まだ実用レベルの技術は完成していないのが実情である。

**【0014】**

【発明が解決しようとする課題】感熱記録用材料を微細化して平均粒径を0.1～0.35 $\mu$ m未満の範囲にする技術を実確なものにするために、より一層細かいメディアを使用して湿式粉砕を行い、この細かいメディアを感熱記録用材料水分散液から効率良く分離する方法を組み合わせた感熱記録用材料の微細化方法を提供する。

**【0015】**

【課題を解決するための手段】本発明は、電子供与性染

料発色剤と電子受容性顕色剤との熱による発色反応を利用した感熱記録の、材料水分散液を粉碎メディアと共に攪拌して粉碎しメディアセパレーターで分離する微細化方法において、メディアセパレーターの微小間隙が0.025~0.150mm未満であり、粉碎メディアの平均直径が0.05~0.30mm未満であることを特徴とする感熱記録用材料の微細化方法である。

#### 【0016】

【作用】材料水分散液を粉碎メディアと共に攪拌して粉碎する微細化方法は、メディア攪拌型の粉碎機で湿式粉碎を行う方法であり、例えばサンドグラインダー・サンドミル・グリーンミル・パールミル・マターミル・アニラーミル・コボールミル・タワーミル・アトライター・ダイナミックミル・メディア攪拌ミル・等、種々の変形型や呼称があり、これらの中でもさらに多くの変形種類がある。いずれも基本的に、ベッセル内で駆動軸を介してディスク・輪・羽根・ピン等を回転させ粉碎メディアと分散液を攪拌して粉碎する方法である。

【0017】そして、メディアセパレーターは、例えばスクリーンタイプ・ギャップタイプ等がある。

【0018】本発明の方法は上記のメディア攪拌型の粉碎機で湿式粉碎を行うもので、中でも、サンドグラインダー・サンドミルと呼称するするメディア攪拌型の粉碎機が好ましく用いられ、メディアセパレーターはスクリーンタイプが好ましい。

【0019】本発明のメディアセパレーターは微小間隙が0.025~0.150mm未満であることが重要である。このような微小間隙によって、平均直径が0.05~0.30mm未満である微細なメディアを水分散液から分離し、また水分散液を必要なだけ通過させることができる。因みに微小間隙が0.150mmを越えて大きな間隙ではメディアが摩耗していくらか小さくなると、目詰まりを起こし水分散液の通過性を低下させ、長時間の安定操作が損なわれる。また微小間隙が0.025mm未満では最初から水分散液の通過性が不足して効率良く粉碎することができないため好ましくない。

【0020】上記のように、メディアセパレーターの微小間隙は使用するメディアの平均直径によって選択することになる。本発明では微細なメディアとして平均直径が0.05~0.25mmがより好ましく用いられ、この場合メディアセパレーターは微小間隙が0.025~0.125mmを用いることがより好ましい。

【0021】微小間隙が0.025~0.150mm未満のスクリーンを装備した湿式粉碎機は、現在のところ粉碎機メーカーの既成のものは一般市場では入手できない。このような微小間隙でしかもメディアの分離が良く目詰まりせず分散液の通過性も優れたスクリーンは、専門メーカーに特別注文して制作するが、それでも引き抜き方式で制作される鋼線のバラツキや溶接時の歪み等の理由により0.025mmのスクリーンが限界となり、

現状では微小間隙スリットは0.025mm以上のスクリーンを確保するのが精一杯である。

【0022】本発明に用いるスクリーンはウエッジワイヤースクリーン及び/又はエッチング処理スクリーンが好ましい。ウエッジワイヤースクリーンは図1に示すように、ワイヤーの断面は基本的に三角形で、その底辺がメディアを分離し、分散液がスリットを通過すると逆スリパチ状になっている。この形状によってスリットへの目詰まりがなく、メディアの分離が良く、通過後の液はスムーズに流れる効果が得られる。

【0023】また、エッチング処理のスクリーンは、まず、金属板に感光液を塗布し、その上にスリット間隙の写真ネガを合わせて焼付を行い、水洗いし現像して光硬化した画像を金属板上に残す。ついでこれを耐酸性に変じ、鉍酸を用い裸出している金属面を腐食してスリットを製作する。この工程を精密に管理することによって本発明のスクリーンが得られる。

【0024】粉碎メディアの材質種類は、例えばガラス・ジルコニア・ハイアルミナ・セラミック・スチール・オッタサンド・フリント石等があり、目的用途の条件により適宜選択して使用さる。本発明の目的に対しては、中でも感熱記録用材料を汚染しないためガラスまたはジルコニアが好ましい。

【0025】本発明の方法は、上記のメディアセパレーターを組合わせることにより、微細な粉碎メディアを使用することが可能になり、粉碎メディアの平均直径が0.05~0.30mm未満である微細粉碎メディアによって、メディア攪拌型粉碎機による湿式粉碎微細化後の水分散液材料の平均粒径を効率良く微細化することができる。そしてさらに、これまでは実用的に工業規模で得られていない感熱記録材料の平均粒径0.1~0.35 $\mu$ m未満の範囲に、さらにより好ましくは0.1~0.3 $\mu$ mにまで超微細化することができる。

【0026】因に、0.30mmを越えた大きなメディアでは本発明の目的とする超微細化した材料を得ることが容易でなく、0.05mm未満のメディアでは0.1 $\mu$ m未満のさらに超超微細化した材料が多く発生して別の種々問題を起すおそれがあるため好ましくない。

【0027】本発明の目的とする微細化を効率良く行い、より好ましい感熱記録用材料の平均粒径0.1~0.3 $\mu$ mを得るために、粉碎メディアは平均直径が0.05~0.25mmのものを用いることがより好ましい。

【0028】本発明の微細化方法は、一般の粉碎方法で最大粒径を2 $\mu$ mにまで予備処理しておくとともに効率が高くなるため好ましい。

【0029】本発明の微細化方法に適用される感熱記録用材料は、従来の技術の項に引用した公開公報にも記載されているように各種の材料が公知であり、特に限定するものではない。また、先に述べたようにそれぞれ個別

に微細化しても良く、あるいは特定の材料を混合して微細化しても良い。

【0030】微細化後の平均粒径を0.1~0.35 $\mu$ m未満の範囲に超微細化した感熱記録用材料は、感熱記録の感度を大幅に向上させることができる。因みに0.35 $\mu$ mを越えた平均粒径では感熱記録の小エネルギー発色濃度の感度を十分に発揮することができず、0.1 $\mu$ m未満の超超微細はカブリ対策を併用強化する必要あるため好ましくない。また0.1 $\mu$ m未満にまでの超超微細化は、微細化効率の低下のため好ましくない。

【0031】本発明の感熱記録用材料の平均粒径はマイクロトラック粒子径測定器で測定したものである。

【0032】さらに、本発明の微細化方法を適用して微細化した感熱記録用材料を用いて、感熱用塗料とし、支持体に塗布乾燥して得られる感熱記録体の製造についても、各種の公知技術が適用され、特に限定するものではない。

【0033】そして、本発明の微細化方法を用いて得られる感熱記録体の用途は特に限定するものではなく、例えばファクシミリ・プリンター・プロッター・画像記録・バーコードラベル等、あるいはファックス用・医療用・計測機器用・ハンディターミナル用・ATM用・CD用・卓上プリンター用・ワープロ用等の多様化した多くの記録機器装置に好ましく使用され、特に小さなエネルギーでも発色濃度に優れ高感度の感熱記録体を必要とする用途に適している。

【0034】

【実施例】以下に実施例をあげて本発明をより具体的に説明するが、勿論これに限定するものではない。また特に断らない限り例中の部および%はそれぞれ重量部および重量%を表す。

【0035】実施例1

感熱記録用材料として電子供与性染料発色剤を下記の通り微細化した。染料発色剤系の水分散液を染料発色剤3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン100部、増感剤1,2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン250部、分散剤メチルセルロースの2%水溶液200部、助剤ジ(トリデシル)スルホコハク酸ソーダ10部、水200部、の配合で調製した。

【0036】この分散液を湿式粉碎機サンドミル、ベッセル内容量50L2台を連続して、通過量180Kg/Hr、粉碎メディアの平均直径をそれぞれ2.5mmと1.5mmとして予備粉碎して、粉碎後の染料系材料の平均粒径1.6 $\mu$ mを得た。なお処理毎にPVA10%水溶液を4部追加して流動性を調整した。

【0037】次に本発明の方法によるウエッジワイヤースクリーンのスリット幅0.1mmのサンドミル、ベッセル内容量50Lに平均直径0.2mmのジルコニア粉碎メディアを90~95%充填して、通過量150Kg/Hrで3回の処理を行った。各処理毎の粉碎後の染料

系材料の平均粒径をマイクロトラック粒子径測定器で測定して結果を表1に記した。

【0038】比較例1

実施例1の予備粉碎して得た粉碎後の染料系材料の平均粒径1.6 $\mu$ mの分散液を、次にウエッジワイヤースクリーンのスリット幅を0.75mm、ガラス粉碎メディアの平均直径を1.5mmとした以外は実施例1と同様にして処理を行い、各処理毎の粉碎後の染料系材料の平均粒径の結果を表1に記した。

【0039】実施例2

比較例1で得た粉碎後の染料系材料の平均粒径0.9 $\mu$ mの分散液を、次にウエッジワイヤースクリーンのスリット幅を0.05mm、ジルコニア粉碎メディアの平均直径を0.1mmとした以外は実施例1と同様にして処理を行い、各処理毎の粉碎後の染料系材料の平均粒径の結果を表1に記した。

【0040】実施例3

比較例1で得た粉碎後の染料系材料の平均粒径0.9 $\mu$ mの分散液を、次にウエッジワイヤースクリーンのスリット幅を0.025mm、ジルコニア粉碎メディアの平均直径を0.05mmとした以外は実施例1と同様にして処理を行い、粉碎後の平均粒径の結果を表1に記した。

【0041】比較例2

実施例1の予備粉碎して得た粉碎後の染料系材料の平均粒径1.6 $\mu$ mの分散液を、次にウエッジワイヤースクリーンのスリット幅を0.15mm、ガラス粉碎メディアの平均直径を0.3mmとした以外は実施例1と同様にして処理を行い、各処理毎の粉碎後の染料系材料の平均粒径の結果を表1に記した。

【0042】参考として、同一配合組成からなる感熱記録紙の製造において、染料系材料の平均粒径を実施例および比較例にした感熱記録用材料を用いて感熱記録紙を作成し、感熱プリンターの印加エネルギーを変えて印字した記録像の発色濃度を図2に示す。

【0043】なお顕色剤分散液は4-ヒドロキシ-4'-ジフェニル-2,2'-プロパン1200部、メチルセルロース2%水溶液1300部、ジオクチルスルホコハク酸36部、PVA10%水溶液350部、水250部を湿式粉碎して顕色剤系材料の平均粒径を0.5 $\mu$ mとした。

【0044】上記の顕色剤系材料の分散液130部にPVA10%水溶液60部、デンプン8%水溶液110部、無定形酸化珪素10部、炭酸カルシウム30部を混合して、さらにステアリン酸亜鉛の30%水溶液80部を加えた後、本発明の実施例比較例で得られた染料系材料の水分散液180部を加え攪拌して、感熱記録紙用塗液を調製した。

【0045】上記の感熱記録紙用塗液を下塗りをして準備した原紙の上にブレードコーターで乾燥後のコート量

が $3.0\text{ g/m}^2$ となるように塗布、乾燥し、スーパーカレンダーで平滑化して感熱記録紙を得た。

【0046】得られた感熱記録紙を感熱プリンター、大倉シュミレーターで印加エネルギーを $0.13\sim 0.38\text{ mJ/dot}$ と変化させて印字し、記録像の発色濃度をマクベス濃度計RD-100R型で測定した。

【0047】図2で明らかなように、平均粒径を微細化した感熱記録用材料を用いた感熱記録紙は、感熱プリン

ターの小さなエネルギーでも発色濃度が高く、感熱記録装置の高速化・小型化・省エネルギー化・高級化にたいする高感度の要請に応えることができる。また、少量のコート量でも従来の発色濃度に匹敵する性能を確保することが可能になる。

【0048】

【表1】

	メディアセパレーターの微小間隙スリット幅 (mm)	粉碎メディアの平均直径 (mm)	染料発色剤の平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )			
			処理前	処理回数 1回後	2回後	3回後
比較例 1	0.750	1.50	1.60	1.30	1.10	0.90
比較例 2	0.150	0.30	1.60	0.90	0.70	0.60
実施例 1	0.100	0.20	1.60	0.70	0.50	0.40
実施例 2	0.050	0.10	0.90	0.50	0.35	0.25
実施例 3	0.025	0.05	0.90	0.35	0.20	0.10

【0049】

【発明の効果】実施例の結果で明らかなように、本発明は特定のスクリーンによってメディアセパレーターの微小間隙スリットを極めて狭くすることを可能にし、従来使用できなかった微小の粉碎メディアが使用できるようになった。そのため感熱記録用材料をさらに一層微細化することが可能となった。微細化した感熱記録用材料を使用した感熱記録紙は、感熱プリンターの小さなエネルギーでも発色濃度が高く高感度の要請に応えることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明のウェッジワイヤスクリーンの

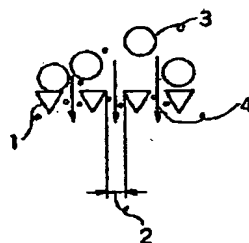
説明図で、微小間隙のスリットを分散液がスムーズに流れ、粉碎メディアが目詰まりしない効果を示すものである。

【図2】図2は本発明の結果を用いた感熱記録紙の記録発色濃度を図示し、微細化した感熱記録用材料を用いた感熱記録紙が高感度となることを示すものである。

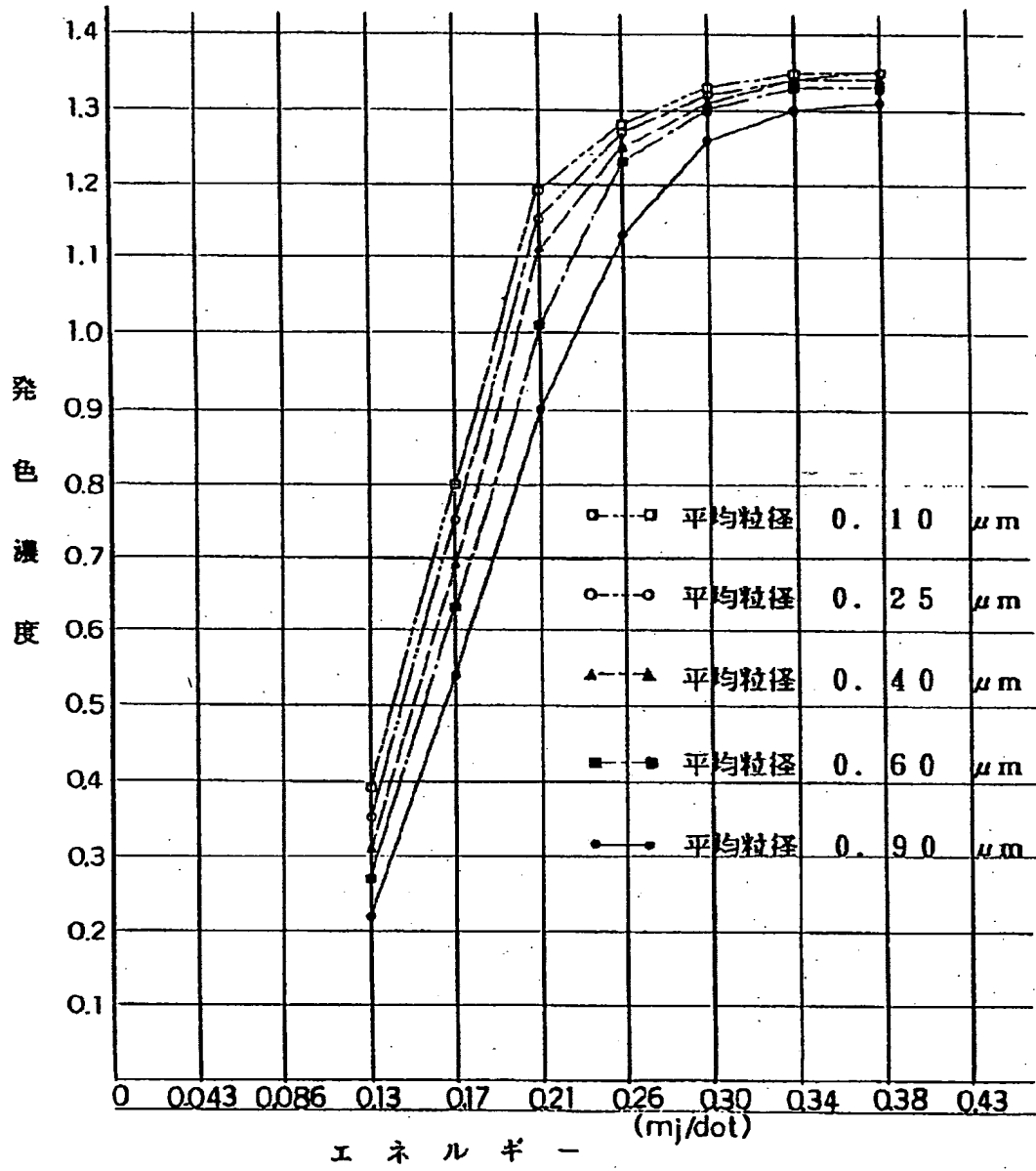
【符号の説明】

- 1 スクリーン
- 2 微小間隙スリット幅
- 3 粉碎メディア
- 4 粉碎処理分散液

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

B 02 C 17/20

B 41 M 5/26

識別記号

庁内整理番号

9042-4D

F I

技術表示箇所

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**